

**ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING IT**

Patent Number: JP2001210315  
Publication date: 2001-08-03  
Inventor(s): ISOMURA MASAO  
Applicant(s): SANYO ELECTRIC CO LTD  
Requested Patent: ☒ JP2001210315  
Application Number: JP20000015295 20000125  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M4/02; H01M4/38; H01M4/62; H01M4/66; H01M10/40  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an electrode for a lithium secondary battery wherein charges are carried out by enhancing a current density, wherein charge and discharge capacities are high, and wherein discharge and charge cycle properties are superior.

**SOLUTION:** Fine crystallite silicon thin film or amorphous silicon thin film containing at least one kind of impurity selected from phosphorus, oxygen and nitrogen is used as an active substance.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-210315

(P2001-210315A)

(43) 公開日 平成13年8月3日 (2001.8.3)

(51) Int. Cl.	識別記号	F I	テーム (参考)
H 0 1 M	4/02	H 0 1 M	D 5 H 0 1 7
	4/38		Z 5 H 0 2 9
	4/62		Z
	4/66		A
	10/40	10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-15295 (P2000-15295)

(22) 出願日 平成12年1月25日 (2000.1.25)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 磯村 雅夫

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 100095382

弁理士 目次 誠 (外1名)

Fターム (参考) 5H017 AA03 AS10 CC01 EEO6 HH06

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AM03

AM04 AM05 AM07 DJ07 DJ08

DJ12 DJ17 DJ18 EJ03 HJ00

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電流密度を高めて充電することができ、かつ充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極を得る。

【解決手段】 リン、酸素、及び窒素から選ばれる少なくとも1種の不純物を含有する微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を活性物質として用いたことを特徴としている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出する活物質を含むリチウム二次電池用電極において、リン、酸素、及び窒素から選ばれる少なくとも1種の不純物を含有する微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を前記活物質として用いたことを特徴とするリチウム二次電池用電極。

【請求項2】 前記微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜に含まれるリンの濃度が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項3】 前記微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜に含まれる酸素の濃度が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項4】 前記微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜に含まれる窒素の濃度が $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項5】 前記微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜が集電体上に設けられていることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項6】 前記集電体が銅箔であることを特徴とする請求項5に記載のリチウム二次電池用電極。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えることを特徴とするリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムを吸蔵・放出する活物質を含むリチウム二次電池用電極に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、研究開発が盛んに行われているリチウム二次電池は、用いられる電極により充放電電圧、充放電サイクル寿命特性、保存特性などの電池特性が大きく左右される。このことから、電極活物質を改善することにより、電池特性の向上が図られている。

【0003】 負極活物質としてリチウム金属を用いると、重量当り及び体積当りともに高いエネルギー密度の電池を構成することができるが、充電時にリチウムがデンドライト状に析出し、内部短絡を引き起こすという問題があった。

【0004】 これに対し、充電の際に電気化学的にリチウムと合金化するアルミニウム、シリコン、錫などを電極として用いるリチウム二次電池が報告されている（Solid State Ionics, 113-115, p57(1998)）。これらのうち、特にシリコンは理論容量が大きく、高い容量を示す電池用負極として有望であり、これを負極とする種々の

二次電池が提案されている（特開平10-255768号公報）。しかしながら、この種の合金負極は、電極活物質である合金自体が充放電により微粉化し集電特性が悪化することから、十分なサイクル特性は得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本出願人は、プラズマCVD法等により、銅箔等の金属箔上に形成したシリコン薄膜をリチウム二次電池用負極として用いることにより、充放電容量が高く、かつ充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができることを見出した（特願平11-301679号）。

【0006】 ところで、リチウム二次電池においては、その他の二次電池と同様に、急速充電が可能であることが望まれており、このため高い電流密度で充電できることが求められている。

【0007】 本発明の目的は、高い電流密度で充電することができ、かつ充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池用電極及びこれを用いたリチウム二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明のリチウム二次電池用電極は、リチウムを吸蔵・放出する活物質を含むリチウム二次電池用電極であり、リン、酸素、及び窒素から選ばれる少なくとも1種の不純物を含有する微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を前記活物質として用いたことを特徴としている。

【0009】 微結晶シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する $520 \text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークと、非晶質領域に対応する $480 \text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークの両方が実質的に検出されるシリコン薄膜である。また、非晶質シリコン薄膜は、ラマン分光分析において、結晶領域に対応する $520 \text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが実質的に検出されず、非晶質領域に対応する $480 \text{ cm}^{-1}$ 近傍のピークが実質的に検出されるシリコン薄膜である。

【0010】 本発明において、上記シリコン薄膜に含まれるリンの濃度は、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。また、上記シリコン薄膜に含まれる酸素の濃度は、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。また、上記シリコン薄膜に含まれる窒素の濃度は、 $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ であることが好ましい。なお、リン、酸素、及び窒素のシリコン薄膜中の濃度は、二次イオン質量分析（SIMS）より測定することができる。

【0011】 本発明において、リン、酸素、及び窒素から選ばれる少なくとも1種の不純物（ドーパント）は、一般的な半導体薄膜への不純物のドーピングと同様の方法によりシリコン薄膜中に含有させることができる。例えば、シランガスなどのシリコン薄膜原料ガス中に不純物の原料ガスを混合し、プラズマCVD法などのCVD

法によりシリコン薄膜を形成し、シリコン薄膜中に不純物を含有させてもよい。また、シリコン薄膜形成後、イオン注入法などの方法により不純物を含有させてもよい。また、予め不純物を含有させたシリコンをターゲットなどとして用いて、スパッタリング法などにより、不純物を含有したシリコン薄膜を形成してもよい。

【0012】本発明においては、微結晶シリコン薄膜または非晶質シリコン薄膜を集電体上に設けることが好ましい。シリコン薄膜を集電体上に設ける方法としては、集電体を基板として用い、この上にCVD法、スパッタリング法、真空蒸着法などの薄膜形成方法によりシリコン薄膜を形成する方法が挙げられる。集電体としては、好ましくは銅箔などの金属箔が用いられる。銅箔としては、圧延銅箔及び電解銅箔などを用いることができる。集電体に対するシリコン薄膜の密着性を高める観点からは、表面粗さRaの大きい銅箔である電解銅箔が好ましく用いられる。

【0013】本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム二次電池用電極からなる負極と、正極と、非水電解質とを備えるリチウム二次電池である。本発明のリチウム二次電池に用いる電解質の溶媒は、特に限定されるものではないが、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネートと、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖状カーボネートとの混合溶媒が例示される。また、前記環状カーボネートと1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどのエーテル系溶媒との混合溶媒も例示される。また、電解質の溶質としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、など及びそれらの混合物が例示される。さらに電解質として、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリルなどのポリマー電解質に電解液を含まれたゲル状ポリマー電解質や、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{N}$ などの無機固体電解質が例示される。本発明のリチウム二次電池の電解質は、イオン導電性を発現させる溶媒としてのLi化合物とこれを溶解・保持する溶媒が電池の充電時や放電時あるいは保存時の電圧で分解しない限り、制約なく用いることができる。

【0014】本発明のリチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ などのリチウム含有遷移金属酸化物や、 $\text{MnO}_2$ などのリチウムを含有していない金属酸化物が例示される。また、この他にも、リチウムを電気化学的に挿入・脱離する物質であれば、制限なく用いることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記の実施例の何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】【電極の作製】基板として電解銅箔（厚み17 $\mu\text{m}$ ）を用い、この銅箔の上にプラズマCVD法により微結晶シリコン薄膜を形成した。シリコン薄膜形成の原料ガスとしては、シラン（ $\text{SiH}_4$ ）ガスを用い、キャリアガスとしては水素ガスを用いた。実施例1では、シランガスに対し0.1%の $\text{PH}_3$ ガスを混入し、P（リン）ドーブシリコン薄膜を形成した。実施例2では、シランガスに対し1%の $\text{N}_2$ ガスを混入し、N（窒素）ドーブシリコン薄膜を形成した。実施例3では、シランガスに対し0.3%の $\text{CO}_2$ ガスを混入し、O（酸素）ドーブシリコン薄膜を形成した。薄膜形成条件は、原料ガス流量：10sccm、キャリアガス流量：200sccm、基板温度：180℃、反応圧力：40Pa、高周波電力：555Wとした。比較例1では、シランガスに不純物の原料ガスを混入させずにノンドーブシリコン薄膜を形成した。

【0017】膜厚が2 $\mu\text{m}$ になるまで上記の条件で微結晶シリコン薄膜を銅箔上に堆積させた。得られたシリコン薄膜の伝導度を測定したところ、実施例1のPドーブシリコン薄膜においては $10^0\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$ であり、実施例2及び実施例3のNドーブシリコン薄膜及びOドーブシリコン薄膜においては $10^{-1}\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$ であり、比較例1のノンドーブシリコン薄膜においては $10^{-5}\text{cm}^{-1}\Omega^{-1}$ 以下であった。また、不純物含有量をSIMSにより測定したところ、実施例1～3のいずれのシリコン薄膜においても、不純物の含有率はシリコンに対し0.1%であり、その濃度は $5 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ であった。以上のようにして微結晶シリコン薄膜を形成した各電解銅箔を2cm×2cmの大きさに切り出し、実施例1～3及び比較例1の電極を作製した。

【0018】【充放電特性の測定】上記で得られた実施例1～3及び比較例1の電極を作用極として用い、対極及び参照極を金属リチウムとした試験セルを作製した。電解液としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1モル/リットル溶解したものを用いた。なお、単極の試験セルでは作用極の還元を充電とし、酸化を放電としている。

【0019】上記各試験セルを、25℃にて、表1に示す一定の電流密度で参照極を基準とする電位が0Vに達するまで充電した後、2Vに達するまで放電を行った。この1サイクル目の充電容量及び充放電効率を測定し、その結果を表1に示した。

【0020】

【表1】

5		充電電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	4	3	2	1
比較例 1	1/F-7	充電容量 (mAh/g)	0	0	400	4020
		充放電効率 (%)	0	0	94	96
実施例 1	PF-7	充電容量 (mAh/g)	400	2400	4020	4400
		充放電効率 (%)	93	94	95	97
実施例 2	NF-7	充電容量 (mAh/g)	0	440	3800	4220
		充放電効率 (%)	0	92	94	96
実施例 3	OF-7	充電容量 (mAh/g)	0	320	3570	4020
		充放電効率 (%)	0	91	93	96

【0021】表1に示す結果から明らかなように、本発明に従い、リン、酸素、または窒素の不純物を含有させた微結晶シリコン薄膜を活物質として用いた実施例1～3においては、充電電流密度を高くした場合にも、高い充電容量が得られている。特に、リンをドーピングした実施例1においては、良好な結果が得られている。

【0022】上記実施例では、微結晶シリコン薄膜を活

物質として用いているが、非晶質シリコン薄膜を活物質として用いた場合にも同様の効果が得られることが確認されている。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、高い電流密度で充電することができ、かつ充放電容量が高く、充放電サイクル特性に優れたリチウム二次電池とすることができる。